

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-1772

(P2003-1772A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターゲット* (参考)
B 3 2 B 27/32	1 0 2	B 3 2 B 27/32	1 0 2 4 F 1 0 0
27/00		27/00	E L

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-192919(P2001-192919)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 中 原 隆

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 伊牟田 伸 一

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井
化学株式会社内

(74) 代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 黒化処理銅箔からの離型性がよく、特にMLB製造用離型フィルムに適した4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムを提供すること。

【解決手段】 4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、(A) 4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとからなる4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B) 無機フィラーと、ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)とからなり、無機フィラーを5重量%以上含むフィラー含有樹脂組成物(b)からなる層と、必要に応じて、(C) 接着樹脂(c)からなる層とからなり、上記(B)層の両面に上記(A)層が設けられている3層積層体または前記(B)層の両面に前記(A)層がそれぞれ(C)層を介して設けられている5層積層体である。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2～20の α -オレフィンとから得られる4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B) 無機フィラーと、ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)とからなり、無機フィラーを5重量%以上含むフィラー含有樹脂組成物(b)からなる層とからなり、

上記(B)層の両面に(A)層が設けられている3層積層体であることを特徴とする4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム。

【請求項2】 (A) 4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2～20の α -オレフィンとから得られる4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B) 無機フィラーと、ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)とからなり、無機フィラーを5重量%以上含むフィラー含有樹脂組成物(b)からなる層と、(C) 接着樹脂(c)からなる層とからなり、

上記(B)層の両面に(A)層がそれぞれ(C)層を介して設けられている5層積層体であることを特徴とする4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム。

【請求項3】 上記4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)が、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を93重量%以上含有する請求項1または2に記載の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム。

【請求項4】 上記接着樹脂(c)が、ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)とポリ1-ブテン(e)とからなり、ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)とポリ1-ブテン(e)とを重量比(d):(e)が95:5～50:50となる割合で含む請求項2または3に記載の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム。

【請求項5】 上記無機フィラーの平均粒径が100 μ m以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム。

【請求項6】 離型フィルムである請求項1ないし5のいずれか1項に記載の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムに関し、さらに詳しくは例えば離型フィルムとして有用な4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 近年、電子機器の急速な進歩に伴い、ICの集積度が増大するにつれ、より高精度、高密度、高信頼性化への要求に対応する目的でプリント配線板が多用されてきていることはよく知られている。このプリント配線基板としては、片面プリント配線板、両面

2

プリント配線板多層プリント配線板、およびフレキシブルプリント配線板がある。なかでも3層以上の導体の間に絶縁層をおいて一体化し、任意の導体相互及び実装する電子部品と任意の導体層との接続ができる点で多層プリント基板(以下「MLB」と略記することがある。)の応用分野は広がっている。

【0003】 このMLBは、例えば一对の片面銅張積層板、または一对の両面銅張積層板を両面外装としてその内側に一層または二層以上の内層回路版をブリプレグ

(エポキシ樹脂など)を介在させて交互に積み重ね、これらを治具で挟持するとともにクッション材を介してプレス熱板で熱プレスして、ブリプレグを硬化させて強固に一体化された積層板を形成し、穴あけ、スルーホールメッキなどを行った後、表面をエッチングすることで形成される。

【0004】 ところで銅張積層板はエポキシ樹脂との接着性を向上するため、表面を亜塩素酸ソーダなどで酸化して荒らす黒化処理を施したものが通常使用される。また、MLBを製造する際には、通常銅張積層板(外装板)と治具との間に離型フィルムが用いられる。この離型フィルムとしては、ポリ4-メチル-1-ペンテン、ポリテトラフルオロエチレン、アセテート、ポリエステル、ポリプロピレンなどの加熱加圧工程で熔融しない高耐熱性の樹脂が使用される。

【0005】 このポリ4-メチル-1-ペンテンの離型フィルムは高耐熱性でエポキシ樹脂からの離型性が高く、ハロゲンなどの有害物質を含まないため、廃棄し易いという特長がある。しかし、黒化処理した銅箔からの離型性が悪いため、銅張積層板の離型フィルムとしての使用が制限されていた。本発明者はこのような従来技術における問題点を解決すべく検討した結果、離型フィルムを4-メチル-1-ペンテン共重合体からなる層を表面層とする多層とし、かつ表面層ではなく中間層を形成する樹脂にフィラーを特定量含有させると、意外なことに黒化処理銅箔からの離型性に優れる離型フィルムが得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の目的】 すなわち、本発明は、黒化処理銅箔からの離型性が良く、MLB製造用フィルムに適している離型フィルムを提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】 本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、(A) 4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2～20の α -オレフィンとから得られる4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B) 無機フィラーと、ポリプロピレンまたはポリエチレンとからなり、無機フィラーを5重量%以上含むフィラー含有樹脂組成物からなる層とからなり、上記(B)層の両面に(A)層が設けられている3層積層体であることを特徴としている。

(3)

3

【0008】本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、上記(B)層の両面に(A)層がそれぞれ接着樹脂(c)からなる(C)層を介して設けられている5層積層体であってもよい。本発明では、上記4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)が、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を93重量%以上含有することが好ましく、上記接着樹脂(c)が、ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)とポリ1-ブテン(e)とからなり、ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)とポリ1-ブテン(e)とを重量比(d:e)が95:5~50:50となる割合で含むことが好ましく、上記無機フィラーの平均粒径が100 μ m以下であることが好ましい。

【0009】本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、例えば離型フィルムとして好適に用いられる。

【0010】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムについて具体的に説明する。本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、(A)4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B)無機フィラーと、ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)とからなるフィラー含有樹脂組成物(b)からなる層と、必要に応じて、(C)接着樹脂(c)からなる層とからなり、上記(B)層の両面に(A)層が設けられている3層積層体または上記(B)層の両面に(A)層がそれぞれ(C)層を介して設けられている5層積層体である。

【0011】まず、本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムを形成する樹脂等について説明する。

4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)

4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)は、4-メチル-1-ペンテンと、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとの共重合体である。

【0012】ここで、4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの4-メチル-1-ペンテン以外の他の α -オレフィンは、1種単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。この中でも炭素原子数7~20、好ましくは8~20、より好ましくは10~20の α -オレフィンが望ましい。

【0013】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)は、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰返し単位を通常93重量%以上、好ましくは93~97重量%、より好ましくは94~96重量%、上記 α -オレフィンから導かれる繰返し単位を、通常7重量%以下、好ましくは3

4

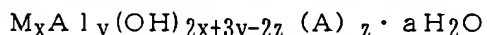
~7重量%、より好ましくは4~6重量%の範囲で含有することが好ましい。

【0014】4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンから導かれる繰返し単位の含有量が上記範囲内にあると、4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)は成形性および剛性に優れる。また、この4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)は、ASTM D1238に準じ、荷重5.0kg、温度260℃の条件で測定したメルトフローレート(MFR)が通常0.5~250g/10分の範囲にあり、好ましくは1.0~150g/10分の範囲にある。

【0015】MFRが上記範囲内にあると、4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)は成形性に優れ、機械的強度特性に優れる。このような4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)は、従来公知の方法で製造することができる。この4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐熱安定剤、耐候安定剤、発錆防止剤、耐銅害安定剤、帯電防止剤などの通常ポリオレフィンに配合される従来公知の添加剤を配合することができる。

【0016】具体的には、例えば以下のようなものが挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、例えば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアシル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレートなどのフェノール類、および4,4'-ブチルデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2,3,4,5,6,7,8,9,10など)などのタカフェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

【0017】イオウ系酸化防止剤としては、例えばジアルキルチオジプロピオネートなどが挙げられる。リン系酸化防止剤としては、例えばトリフェニルホスファイトなどが挙げられる。また、下記一般式



(式中、MはMg、CaまたはZnを示し、Aは水酸基以外のアニオンを示し、x、yおよびzは正数であり、aは0または正数である。)で示される複化合物を、例えば塩酸吸収剤として添加することができる。

【0018】光安定剤としては、例えば2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。滑剤としては、例えばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ステアリン酸カルシウムなどが挙げられる。このような添加剤は、4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)100重量部に対して、通常0.0001~10重量部の量で用いることができる。

【0019】ポリプロピレン(b1)

ポリプロピレン(b1)は、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと、プロピレン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィンとの共重合体である。プロピレン以外の炭素原

(4)

5

子数2~20の α -オレフィンとしては、例えば1-ブテン、1-ヘプテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物が挙げられる。このうち、炭素原子数4~10の α -オレフィンが特に好ましい。

【0020】ポリプロピレン(b1)では、プロピレンと、プロピレン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとのモル比(プロピレン/ α -オレフィン(プロピレンを除く))は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に100/0~90/10、好ましくは100/0~95/5である。なお、ポリプロピレン(b1)は、その特性を損なわない範囲内で、ジエン化合物から誘導される成分単位などの、 α -オレフィンから誘導される成分単位以外の成分単位を含んでいてもよい。ジエン成分の含有量は、通常は0~1モル%、好ましくは0~0.5モル%である。

【0021】ポリプロピレン(b1)は、230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.1~100g/10分、好ましくは0.5~50g/10分の範囲にあり、密度が0.900g/cm³を超え、好ましくは0.900~0.920g/cm³の範囲であることが望ましい。このようなポリプロピレン(b1)は、従来の公知の方法によって製造することができる。

【0022】ポリエチレン(b2)

ポリエチレン(b2)は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンおよびこれらの混合物が挙げられる。このうち炭素原子数3~10の α -オレフィンが特に好ましい。

【0023】なお、ポリエチレン(b2)は、その特性を損なわない範囲内で、ジエン化合物から誘導される成分単位などの、 α -オレフィンから誘導される成分単位以外の成分単位を含んでいてもよい。ジエン成分の含有量は、通常は0~1モル%、好ましくは0~0.5モル%である。ポリエチレン(b2)では、エチレンと炭素原子数3~20の α -オレフィンとのモル比(エチレン/ α -オレフィン)は、 α -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に100/0~99/1、好ましくは100/0~99.5/0.5である。

【0024】ポリエチレン(b2)は、190℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレート(MFR)が0.01~100g/10分、好ましくは0.05~50g/10分の範囲にあり、密度が0.900g/cm³を超え、好ましくは0.930~0.970g/cm³の範囲にあることが望ましい。このようなポリエチレン(b2)は、従来の公知の方法によって製造することができる。

6

【0025】無機フィラー

無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、珪酸アルミニウム(クレイ)、珪酸マグネシウム(タルク)、珪酸(シリカ)、硫酸アルミニウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。また、これらの無機フィラーを焼成処理したもの、シランカップリング剤などで表面処理したものを使用してもよい。フィラーの平均粒径は100 μ m以下、好ましくは0.1~50 μ m、さらに好ましくは1.0~40 μ mである。

10 【0026】フィラー含有樹脂組成物(b)

フィラー含有樹脂組成物(b)は、上記無機フィラーと、上記ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)とからなる。このフィラー含有樹脂組成物は、無機フィラーを5重量%以上、好ましくは10~50重量%、より好ましくは20~40重量%を含有する。

【0027】フィラー含有樹脂組成物には、上述したような耐熱安定剤、耐候安定剤、発錆防止剤、耐鋼害安定剤、帯電防止剤などの通常ポリオレフィンに配合される従来公知の添加剤を配合することができる。フィラー含有樹脂組成物は、無機フィラーと、ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)と、所望により配合される添加剤とから従来公知の方法で調製することができる。例えば、無機フィラーと、ポリプロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)とを、Vブレンダー、リボンプレンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダーなどで混合した後、単軸押出機、複軸押出機などで熔融混練し、造粒するか、またはニーダー、バンバリーミキサーなどで熔融混練し、粉碎することにより製造することができる。

30 【0028】接着樹脂(c)

接着樹脂(c)としては、4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層(A)と、プロピレン(b1)またはポリエチレン(b2)からなる層(B)とを接着し得るものであれば特に限定されないが、本発明で好ましく用いられる接着樹脂(c)としては、例えばポリ4-メチル-1-ペンテン(d)とポリ1-ブテン(e)とからなる接着性樹脂組成物が挙げられる。

【0029】この接着性樹脂組成物を形成するポリ4-メチル-1-ペンテン(d)は、4-メチル-1-ペンテンの単独重合体または4-メチル-1-ペンテンと4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとの共重合体である。4-メチル-1-ペンテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-ヘキサデセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは、1種単独で、または2種以上組み合わせ用いることができる。これらのなかでは、1-ヘキセン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセン、1-ドデセン、1-テトラドデセン

50

(5)

7

または1-エイコセンが好ましい。

【0030】ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)は、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰り返し単位が通常100~80モル%、炭素原子数2~20の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位が通常2~20モル%の割合で含有され、4-メチル-1-ペンテンから導かれる繰り返し単位が99.9~80モル%、炭素原子数2~20の α -オレフィンから導かれる繰り返し単位が通常0.1~20モル%の割合で含有されることが好ましい。

【0031】このポリ4-メチル-1-ペンテン(d)は、MFRが通常0.1~200g/10分の範囲にあり、好ましくは1.0~150g/10分の範囲にある。接着性樹脂組成物を形成するポリ1-ブテン(e)は、1-ブテンの単独重合体または1-ブテンと1-ブテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとの共重合体である。

【0032】ここで、1-ブテン以外の炭素原子数2~20の α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-テトラデセン、1-オクタデセンなどが挙げられる。これらの α -オレフィンは、1種単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。これらのなかでは、エチレン、プロピレンが好ましい。

【0033】ポリ1-ブテン(e)は、1-ブテンから導かれる繰り返し単位を60重量%以上含有する共重合体である。特に1-ブテンから導かれる繰り返し単位を80重量%以上含有すると、ポリ1-ブテン(e)は、ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)との相溶性に優れる。このポリ1-ブテン(e)は、ASTM D1238に準じ、荷重2.16kg、温度190℃の条件で測定したMFRが、通常0.01~100kg/10分の範囲にあり、好ましくは0.1~50g/10分の範囲にある。

【0034】ポリ1-ブテン(e)のMFRが上記範囲内にあると、ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)との混合性が良くなり、接着性樹脂組成物は高い接着性能を発揮する。この接着性樹脂組成物は、上記ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)と上記ポリ1-ブテン(e)との重量比

(d:e)が通常95:5~50:50の範囲にあり、好ましくは80:20~60:40の範囲にある。

【0035】ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)と上記ポリ1-ブテン(e)との重量比が上記範囲にあると、この組成物は高い接着性能を発揮する。接着性樹脂組成物は、例えば上記ポリ4-メチル-1-ペンテン(d)と上記ポリ1-ブテン(e)とを従来公知の方法により熔融混練することにより製造することができる。例えばポリ4-メチル-1-ペンテン(d)とポリ1-ブテン(e)の所定量を、Vブレンダー、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、タンブラーブレンダーなどで混合した後、単軸押出機、複軸押出機などで熔融混練し、造粒するか、またはニーダー、パンバリーミキサーなどで熔融混練し、粉碎することにより製造することができる。

8

【0036】多層フィルム

本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは(A)上記4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B)上記フィラー含有樹脂組成物(b)からなる層とからなり、上記(B)層の両面に(A)層が設けられている3層積層体、または(A)上記4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)からなる層と、(B)上記フィラー含有樹脂組成物(b)からなる層と、(C)上記接着樹脂(c)からなる層とからなり、上記(B)層の両面に(A)層がそれぞれ(C)層を介して設けられている5層積層体である。

【0037】3層の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムの厚みは特に限定されないが、通常5~500 μ m程度、好ましくは25~200 μ m程度である。また、4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムを構成する各層の厚みは特に限定されないが、通常、一方の(A)層が通常1~250 μ mの範囲、好ましくは5~100 μ mの範囲にあり、(B)層が通常3~250 μ mの範囲、好ましくは15~100 μ mの範囲にあり、他方の(A)層が通常1~250 μ mの範囲、好ましくは5~100 μ mの範囲にある。

【0038】5層の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムの厚みは特に限定されないが、通常7~500 μ m程度、好ましくは30~250 μ m程度である。また、4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムを構成する各層の厚みは特に限定されないが、通常、一方の(A)層が通常1~100 μ mの範囲、好ましくは5~50 μ mの範囲にあり、一方の(C)層が通常1~100 μ mの範囲、好ましくは5~50 μ mの範囲にあり、(B)層が通常3~100 μ mの範囲、好ましくは10~50 μ mの範囲にあり、他方の(C)層が通常1~100 μ mの範囲、好ましくは5~50 μ mの範囲にあり、他方の(A)層が通常1~100 μ mの範囲、好ましくは5~50 μ mの範囲にある。

【0039】上記の本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、多層プリント基板(MLB)などの製造に用いられる離型フィルムとして有用である。

多層フィルムの製造方法

上記3層構造の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムを製造する方法としては、例えば上記4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)と、上記フィラー含有樹脂組成物(b)とから、それぞれ上記4-メチル-1-ペンテン共重合体からなる層(A)、上記フィラー含有樹脂組成物(b)からなる層(B)を形成し、(A)/(B)/(A)の構成を有する3層積層体する方法が挙げられる。

【0040】3層積層体を製造する方法としては、例えば4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)と、フィラー含有樹脂組成物(b)とを共押出成形する方法、予めこれ

(6)

9

らの各樹脂からプレス成形、押出成形などによって作製したシート、フィルムなどをプレス成形して3層積層体とする方法などがある。上記5層の4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムを製造する方法としては、例えば上記4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)と、上記接着樹脂(c)と、上記フィラー含有樹脂組成物(b)とから、それぞれ上記4-メチル-1-ペンテン共重合体からなる層(A)、上記接着樹脂(c)からなる層(C)、上記フィラー含有樹脂組成物(b)からなる層(B)を形成し、(A)/(C)/(B)/(C)/(A)の構成を有する5層積層体とする方法が挙げられる。

【0041】5層積層体を製造する方法としては、例えば4-メチル-1-ペンテン共重合体(a)と、接着樹脂(c)と、フィラー含有樹脂組成物(b)とを共押出成形する方法、予めこれらの各樹脂からプレス成形、押出成形などによって作製したシート、フィルムなどをプレス成形して5層積層体とする方法などがある。

【0042】

【発明の効果】本発明に係る4-メチル-1-ペンテン共重合体多層フィルムは、4-メチル-1-ペンテン共重合体からなる層と、無機フィラーを含有するポリエチレンまたはポリプロピレンとからなる層とが積層されているため、黒化処理銅箔からの離型性が良く、MLB製造用フィルムに適している。

【0043】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本実施例において4-メチル-1-ペンテン共重合体、ポリプロピレンおよび接着樹脂として以下のものを用いた

(4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)) 4-メチル-1-ペンテンと1-デセンとの共重合体。4-メチル-1-ペンテン含量：96重量%、1-デセン含量：4重量%、MFR (ASTM D 1238に準じ荷重5.0kg、温度260℃で測定)：23g/10分。

【0044】(ポリプロピレン①) (株) グランドポリマー製、商品名：F-600、密度：0.91g/cm³、MFR (ASTM D 1238に準じ荷重2.16kg、温度230℃で測定)：10g/10分。

(ポリエチレン①) 三井化学(株)製、商品名：ウルトゼックス2022L、密度：0.91g/cm³、MFR (ASTM D 1238に準じ荷重2.16kg、温度190℃で測定)：2.1g/10分。

【0045】(接着樹脂(c-1)) 4-メチル-1-ペンテン共重合体 [1-オクタデセン含量：6重量%、MFR：3.0g/10分] を60重量部、1-ブテン共重合体 [エチレン含量：5重量%、MFR：2.5g/10分] を40重量部、および安定剤としてIrganox1010 [商品名：Ciba (株)製] を0.10重量部、ステアリン酸カルシウム [三共有機合成(株)製] を0.03重量部の

10

比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た接着樹脂。

【0046】(フィラー含有樹脂組成物(b1-1)) ポリプロピレン①を65重量部、重質炭酸カルシウムE-#810 [三共精粉(株)製、平均粒径：3.0μm] を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

10 【0047】(フィラー含有樹脂組成物(b1-2)) ポリプロピレン①を65重量部、重質炭酸カルシウムE-#80 [三共精粉(株)製、平均粒径：5.3μm] を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0048】(フィラー含有樹脂組成物(b1-3)) ポリプロピレン①を65重量部、重質炭酸カルシウムE-#45 [三共精粉(株)製、平均粒径：12.5μm] を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0049】(フィラー含有樹脂組成物(b1-4)) ポリプロピレン①を65重量部、TKタルク [竹原化学工業(株)製、平均粒径：5.5μm] を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0050】(フィラー含有樹脂組成物(b1-5)) ポリプロピレン①を65重量部、Satintone N01. [Engelhard Mineral & Chemical (株)製、焼成クレー、平均粒径：2.0μm] を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

30 【0051】(フィラー含有樹脂組成物(b1-6)) ポリプロピレン①を90重量部、重質炭酸カルシウムE-#45 [三共精粉(株)製、平均粒径：12.5μm] を10重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0052】(フィラー含有樹脂組成物(b1-7)) ポリプロピレン①を80重量部、重質炭酸カルシウムE-#45 [三共精粉(株)製、平均粒径：12.5μm] を20重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

50 【0053】(フィラー含有樹脂組成物(b1-8)) ポリプロピレン①を60重量部、重質炭酸カルシウムE-#45 [三共精粉(株)製、平均粒径：12.5μm] を40重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3

(7)

11

分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0054】(フィラー含有樹脂組成物(b1-9))ポリプロピレン①を97重量部、重質炭酸カルシウムE-#810[三共精粉(株)製、平均粒径:3μm]を3重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0055】(フィラー含有樹脂組成物(b1-10))ポリプロピレン①を97重量部、重質炭酸カルシウムE-#45[三共精粉(株)製、平均粒径:12.5μm]を3重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0056】(フィラー含有樹脂組成物(b1-11))ポリプロピレン①を65重量部、タルクUS-100[竹原化学工業(株)製、平均粒径:1.8μm]を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0057】(フィラー含有樹脂組成物(b1-12))ポリプロピレン①を90重量部、松印ビフタルク[竹原化学工業(株)製、平均粒径:12μm]を10重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0058】(フィラー含有樹脂組成物(b1-13))ポリプロピレン①を80重量部、松印ビフタルク[竹原化学工業(株)製、平均粒径:12μm]を20重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0059】(フィラー含有樹脂組成物(b1-14))ポリプロピレン①を65重量部、松印ビフタルク[竹原化学工業(株)製、平均粒径:12μm]を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0060】(フィラー含有樹脂組成物(b1-15))ポリプロピレン①を60重量部、松印ビフタルク[竹原化学工業(株)製、平均粒径:12μm]を40重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0061】(フィラー含有樹脂組成物(b2-1))ポリエチレン①を65重量部、重質炭酸カルシウムE-#810[三共精粉(株)製、平均粒径:3.0ミクロン]を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

12

【0062】(フィラー含有樹脂組成物(b2-2))ポリエチレン①を65重量部、重質炭酸カルシウムE-#45[三共精粉(株)製、平均粒径:12.5μm]を35重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0063】(フィラー含有樹脂組成物(b2-3))ポリエチレン①を97重量部、重質炭酸カルシウムE-#45[三共精粉(株)製、平均粒径:12.5μm]を3重量部の比率で混合し、ヘンシェルミキサーにて3分間低速回転にて混合しこの混合物を二軸押出機にて280℃の温度で押し出して得た組成物。

【0064】

【実施例1】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ15/20/15μmの二種三層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0065】なお本実施例において離型性の評価は以下のようにして行った。

(離型性) 亜塩素酸ソーダにより黒化処理した銅箔面にフィルムを重ね、200℃、40kg、30分の条件でプレスし、フィルムの銅箔からの剥離性を調べた。

【0066】

【実施例2】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-2)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ15/20/15μmの二種三層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0067】

【実施例3】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-3)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ15/20/15μmの二種三層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0068】

【実施例4】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c)/フィラー含有樹脂組成物(b1-1)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10μmの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0069】

【実施例5】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-2)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を

50

13

有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0070】

【実施例6】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-3)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0071】

【実施例7】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-4)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0072】

【実施例8】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-5)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0073】

【実施例9】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/フィラー含有樹脂組成物(b1-6)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。

【0074】この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0075】

【実施例10】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b1-7)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。

【0076】この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0077】

【実施例11】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b1-8)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-

(8)

14

1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0078】

【実施例12】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリエチレン無機フィラー組成物(b2-1)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0079】

【実施例13】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリエチレン無機フィラー組成物(b2-2)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0080】

【実施例14】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b2-1)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0081】

【実施例15】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b2-2)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0082】

【実施例16】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b2-3)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0083】

【実施例17】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b2-4)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μm の三種五層のフィルムをTダイ成形機

(9)

15

を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0084】

【実施例18】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b2-15)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μ mの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0085】

【比較例1】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)からなる厚さ50 μ mの単層フィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この単層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0086】

【比較例2】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン①/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μ mの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0087】

【比較例3】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリエチレン①/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μ mの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フ

16

ィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0088】

【比較例4】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b1-9)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μ mの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

10 【0089】

【比較例5】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリプロピレン無機フィラー組成物(b1-10)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μ mの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0090】

20 【比較例6】4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)/接着樹脂(c-1)/ポリエチレン無機フィラー組成物(b2-3)/接着樹脂(c-1)/4-メチル-1-ペンテン共重合体(a-1)の層構成を有し、各層の厚みがそれぞれ10/5/20/5/10 μ mの三種五層のフィルムをTダイ成形機を用いて成形した。この多層フィルムの離型性を調べた。その結果を表1に示す。

【0091】

【表1】

(10)

17

18

表 1

	フィラー含有樹脂組成物 (中間層)	接着性 樹脂層 の有無	種類	フィラー 平均粒径	量 (重量%)	離型性
実施例 1	b1-1	無	炭酸カルシウム	3.0	35	良好
実施例 2	b1-2	無	炭酸カルシウム	5.3	35	良好
実施例 3	b1-3	無	炭酸カルシウム	12.5	35	良好
実施例 4	b1-1	有	炭酸カルシウム	3.0	35	良好
実施例 5	b1-2	有	炭酸カルシウム	5.3	35	良好
実施例 6	b1-3	有	炭酸カルシウム	12.5	35	良好
実施例 7	b1-4	有	タルク	5.5	35	良好
実施例 8	b1-5	有	クレー	2.0	35	良好
実施例 9	b1-6	有	炭酸カルシウム	12.5	10	良好
実施例 10	b1-7	有	炭酸カルシウム	12.5	20	良好
実施例 11	b1-8	有	炭酸カルシウム	12.5	40	良好
実施例 12	b2-1	有	炭酸カルシウム	3.0	35	良好
実施例 13	b2-2	有	炭酸カルシウム	12.5	35	良好
実施例 14	b1-11	有	タルク	1.8	35	良好
実施例 15	b1-12	有	タルク	12	10	良好
実施例 16	b1-13	有	タルク	12	20	良好
実施例 17	b1-14	有	タルク	12	35	良好
実施例 18	b1-15	有	タルク	12	40	良好
比較例 1	無	無	無	—	—	*1
比較例 2	シリカ①	有	無	—	—	*1
比較例 3	シリカ①	有	無	—	—	*1
比較例 4	b1-9	有	炭酸カルシウム	3.0	3	*1
比較例 5	b1-10	有	炭酸カルシウム	12.5	3	*1
比較例 6	b2-3	有	炭酸カルシウム	12.5	3	*1

*1: 銅箔に完全に付着し全く剥がれない

30

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA00B AA00H AA08B AK03A
 AK03C AK04B AK07B AK08A
 AK08C AK08D AK08E AK08K
 AK62A AK62C AK66A AK66C
 AL01A AL01C AL05D AL05E
 BA03 BA05 BA06 BA10A
 BA10C BA15 CA23B DE01B
 GB41 GB43 JL11D JL11E
 JL14 YY00B

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.